

内部自由度を持った超流動、超伝導

京都大学大学院理学研究科 大見哲巨

1 はじめに

超流動と超伝導は原理的には類似の現象である。それぞれの現象を起こす粒子が電荷を持っているときには超伝導、電荷を持っていないときには超流動という。1911年のKamerlingh-Onnesによる水銀での発見に始まる通常金属の超伝導(1S対)と1930年代その性質が明らかになった超流動 ^4He については長い研究の歴史がある。その後、1970年代に入っでの超流動 ^3He の発見があり、それに引き続いて、重い電子系、高温超伝導体さらにアルカリ原子気体の系など次々と新しいタイプの超流動、超伝導の系が発見されてきた。その中でも、重い電子系はエキゾチックな超伝導体の宝庫であり今後も新しい発見が期待されている。

2 超流動 ^4He

超流動 ^4He は最初に発見された超流動系である。よく知られているようにヘリウムには ^4He と ^3He のふたつの安定な同位元素があり、両方とも質量は軽く原子間に働くvan der Waals力は弱い。そのため、零点振動が大きく常圧では絶対零度まで液体のままである。ヘリウムの液化はKamerlingh-Onnesにより達成された。最初、液体 ^4He は超伝導を実現するための寒剤などに使われていたが、超流動を示すことが明らかになったのは1930年代になってからである。Bose液体である ^4He は飽和蒸気下で約2.2Kで超流動状態に転移する。液体 ^4He を理想気体とみなしたとき、Bose-Einstein凝縮(BEC)を起こす温度は約3.1Kと計算され、またFermi液体である ^3He は1K程度の温度では超流動にならないことなどから、この超流動転移はBECに起因すると考えられた。液体 ^4He 系を多体問題として考えると典型的な強結合系であり、ミクロな計算は困難であるが、超流動を示す系の中で概念的には一番簡単な系である。その性質を理解しておくことは他の超流動、超伝導を考える時の基礎になる。

2.1 秩序変数

BE転移により、一様な系では最低エネルギー状態の運動量 $p=0$ 状態を占める粒子数 N_0 が全粒子数 N と同じオーダーになる。したがって、転移点以下の状態を特徴付ける量である秩序変数を N_0 に取ることも考えられるが、超流動現象が量子力学的現象であることを考慮して次のように選ぶ。すなわち、ヘリウム原子の生成、消滅演算子 b_p^\dagger 、 b_p を用いて N_0 は $N_0 = \langle N | b_0 | N-1 \rangle \langle N-1 | b_0^\dagger | N \rangle$ と表されるが、その片割れ $\langle N-1 | b_0 | N \rangle$ を秩序変数に選ぶ。さらに

一般的に秩序変数が空間的、時間的に変化することも考慮して、場の演算子 ψ の期待値

$$\langle N-1|\psi(x)|N\rangle = \Psi(x) \quad (2.1)$$

を秩序変数に選ぶ。 $\Psi(x)$ は粒子が BE 凝縮している状態を表す波動関数であり、 N_0 を全凝縮粒子の数として、それを

$$\int dx^3 |\Psi|^2 = N_0 \quad (2.2)$$

の様に規格化すると、 $|\Psi|^2$ は凝縮粒子の密度を表すことになる。

2.2 G-P 方程式

相互作用の強い、現実のヘリウム系で、 $\Psi(x)$ の従う運動方程式を書き下すのは困難であるが、その定性的性質を議論するのが目的であれば、原子間相互作用を $g\delta(x-x')$ 、 $g>0$ の様に弱い斥力で近似した弱結合近似を用いて、ある程度のことが言える。この近似により秩序変数は

$$i\frac{\partial}{\partial t}\Psi = -\left(\frac{1}{2m}\nabla^2 + \mu\right)\Psi + g|\Psi|^2\Psi \quad (2.3)$$

という運動方程式に従うことが導ける。この方程式を Gross-Pitaevskii 方程式(G-P 方程式)という。また、ここで μ は化学ポテンシャルである。

G-P 方程式を用いて、系での励起を求めることができる。まず、一様な系での基底状態では

$$\Psi_0 = \sqrt{N_0/V} \quad \mu = (N_0/V)g \equiv n_0g \quad (2.4)$$

となる。ここで n_0 は凝縮粒子の密度である。基底状態からの励起は

$\Psi = \Psi_0 + \delta\Psi$ と Ψ_0 からの微小変化を考えれば求められる。(2.3)式を $\delta\Psi$ について線形化した式から、波数 k を持つ励起のエネルギーが

$$\omega_k = \sqrt{\varepsilon_k(\varepsilon_k + n_0g)}, \quad \varepsilon_k = k^2/2m \quad (2.5)$$

と求まる。(2.5)の励起エネルギーは波数 k が大きいときには自由粒子のエネルギー ε_k であるが、小さい k では $\omega_k \equiv ck$ 、 $c = \sqrt{n_0g/m}$ となり、音速 c のフォノンとなる。このように長波長の揺らぎは個々の粒子の運動でなく、斥力の影響で集团的に運動し、フォノンになる。実際の超流動 ^4He でも、図1に示すように長波長の励起はフォノンである。しかし、(2.5)式との違いもあり、励起

スペクトルに極小が現れる。極小近傍の励起をロトンという。

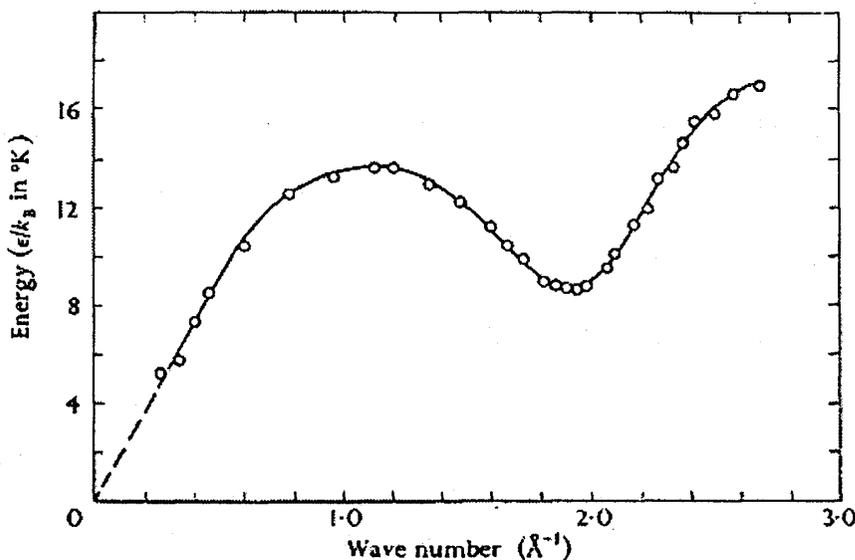


図1 超流動 ^4He の励起エネルギー

2.3 Landau の条件

Ψ の位相を空間変化させると、超流動が流れている状態になる。実際、 $\Psi = \sqrt{n_0} \exp(imv_s x)$ とすると超流動速度 v_s で流れている状態が得られる。この状態からの励起を考えると超流動の安定性についての Landau の条件が求められる。 v_s の流れがある状態での励起エネルギーは(2.5)式を導いたのと同様にして求められ、(2.5)式の ω_k を用いて

$$\omega_k + k \cdot v_s \quad (2.6)$$

のようになる。超流動が安定であるためには(2.6)式の励起エネルギーが常に正であることが必要で、その条件から超流動臨界速度が

$$v_{sc} = \text{Min}(\omega_k / k) \quad (2.7)$$

と決められる。 v_{sc} より流れの速度が速くなると、励起に負のエネルギーを持つものが現れ、系は超流動でなくなる。例えば、自由粒子の系を考えると、励起エネルギーは $k^2/2m$ であり、 $v_{sc} = 0$ である。したがって、理想 Bose 気体は超流動ではない。一方、励起エネルギーが(2.5)式で与えられる弱結合 Bose 気体では $v_{sc} = c$ となり、超流動が保証される。なお、現実のヘリウム系では励起エネルギーが図1で与えられるが、図に示したロトンが v_{sc} を決めている。

3 アルカリ原子気体の BE 凝縮

3.1 磁気トラップ

アルカリ原子気体(Rb、Na、Liなど)のBEC転移温度は μK 程度という超低温である。そのような低温にまで気体を冷やすには原子の壁との接触を断つ必要がある。主に行なわれているBECの実験は磁気トラップを用いて真空中のある空間に気体を閉じ込めて行なわれている。

まず、レーザー冷却により原子を十分低温にまで冷やしておく。低温に冷やされた原子の運動速度は遅く、そのため磁場の方向が場所によって変化しても、原子に乗った系で感じる磁場変化はゆっくりとしている。このような過程においては、断熱定理が適用され、磁場と平行方向を向いていたスピンは磁場の方向が場所によって変化しても常に平行方向のままであり、また反対方向を向いていたスピンは反対方向のままである。磁気モーメントの方向が磁場と反対方向の状態のことを弱磁場シーキング状態と言い、この状態の原子では磁場の大きさの小さい所(大きさが極大になる磁場は作れない)がポテンシャル極小になる。原子はこのようにして磁気トラップされる。磁気トラップされた原子はさらに蒸発冷却によりエネルギーの高い原子をトラップから取り去り温度をさらに下げ、BECを実現する。

磁気トラップされた原子のスピンはトラップするための磁場で完全に決められており、自由に動けない。したがって、凝縮体の状態は超流動 ^4He と同じ複素関数 Ψ 、1成分の秩序変数を用いて記述できる。また、このときアルカリ気体の密度は低く、原子間相互作用は非常に弱い、そのため超流動 ^4He では簡単な模型についての方程式と考えられてきたG-P方程式がこの系では凝縮体の運動を支配する方程式として非常によい近似で成り立つ。この様に磁気トラップしたアルカリ気体のBECは超流動 ^4He と同じ対称性を持ち、その意味では特に新しいタイプの超流動の系ではない。

しかし、アルカリ原子はもともとスピンを持ち、そのスピンの自由な動きを考えると、スピンの内部自由度を持った超流動と言う新しいタイプの超流動が実現する。実際、MITのグループはレーザーを用いて光学的にトラップしたNa原子気体でBECの実験を行なっているが、レーザー光によるトラップポテンシャルはスピンの向きによらないので、この方法でトラップされた原子ではスピンの自由な動きが実現する。

3.2 スピン自由度

アルカリ原子のスピンは電子のスピン S と原子核のスピン I から合成される。BECが起る超低温では S と I の結合させる超微細結合の強さが温度にくらべて十分大きく $\mathbf{F} = \mathbf{S} + \mathbf{I}$ が原子の

スピンを記述し、 F の大きさの違う状態が温度により混ざることはない。また、アルカリ原子にはいくつかの同位元素があり、原子核のスピン I によってボソンであったりフェルミオンであったりする。BEC を起こす原子は当然ボソンで、 F の大きさは整数であるが、その中でここでは一番簡単な、また Na 原子がそうである、 $|F| = 1$ の場合を以下考えることにする。

$|F| = 1$ とすると秩序変数は $F_z = 1, 0, -1$ の状態を表わす $\Psi_1, \Psi_0, \Psi_{-1}$ と 3 成分を持つことになる。これは三重項超流動体、超流動 ^3He のスピン部分とまったく同じ状況である。この場合、秩序変数を表示するのに特定の量子化軸(上の表示では z 方向)をとらないで表示するのが便利ことがある。 $F_z = 0$ の状態を $|z\rangle$ と書いて、それと同等の状態

$$\begin{aligned} F_x|x\rangle &= 0, \\ F_y|y\rangle &= 0 \end{aligned} \tag{3.1}$$

で定義される $|x\rangle, |y\rangle$ を導入する。 $|x\rangle$ は $|z\rangle$ を y 軸まわりに 90° 、同様に $|y\rangle$ は $|z\rangle$ を x 軸まわりに -90° 回転させた状態である。ここで、 $|x\rangle, |y\rangle$ と $F_z = 1, -1$ 状態の基底 $|1\rangle, |-1\rangle$ の間には

$$|\pm 1\rangle = \mp \frac{1}{\sqrt{2}}(|x\rangle \pm i|y\rangle) \tag{3.2}$$

の関係がある。 $|x\rangle, |y\rangle, |z\rangle$ 基底にして表示した秩序変数 (Ψ_x, Ψ_y, Ψ_z) はスピン空間での回転に対して三次元空間でのベクトルとして変換する。

3.3 基底状態、励起状態

$(\Psi_\alpha) = (\Psi_x, \Psi_y, \Psi_z)$ に対する運動方程式は GP 方程式を導いたのと同じようにして得られる。まず、ゲージ変換と時間反転に対して不変、また零磁場ではスピン空間の回転に対して不変という条件から系のエネルギーは一般的に

$$E = -\frac{1}{2m} \Psi_\alpha^* \nabla^2 \Psi_\alpha - i\varepsilon_{\alpha\beta\gamma} \omega_L \Psi_\beta^* \Psi_\gamma + \frac{1}{2} g_1 (\Psi_\alpha^* \Psi_\alpha)^2 + \frac{1}{2} g_2 |\Psi_\alpha \Psi_\alpha|^2 \tag{3.3}$$

という形をしているであろう。ここで ω_L はベクトル、大きさはラーマー振動数、向きは磁場方向である。また、

$$i\varepsilon_{\alpha\beta\gamma} \Psi_\beta^* \Psi_\gamma \quad (3.4)$$

はスピン角運動量の密度を表わす。これは $\Psi_x = \sqrt{n_0}/2$, $\Psi_y = i\sqrt{n_0}/2$ ととると、(3.4)はz成分のみとなり、 $F_z = 1$ の状態になることから確かめられる。また、相互作用を表わす非線形項が g_1 と g_2 を係数とする二種類あるがこれが秩序変数が多成分のときの特徴である。

磁場が零で一様な場合における最低エネルギー状態を(3.3)式から求めてみる。それは g_2 の符号に依存する。

- 1) $g_2 > 0$ では g_2 の項を零にするように秩序変数を例えば $(\Psi_\alpha) = \sqrt{n_0}/2(1, i, 0)$ ととればよい。この状態はz方向に磁気モーメントを持ったferro的状态である。注意すべきは、通常の強磁性体と違って g_2 がどんなに小さくても正であれば、BE転移とともに系はferro状態になることである。
 - 2) 一方、 $g_2 < 0$ のときは、 $(\Psi_\alpha) = \sqrt{n_0}(0, 0, 1)$ 、すなわち $F_z = 0$ の状態が基底状態でこの場合は磁気モーメントを持たない。実際のアルカリ気体ではNa原子気体で g_2 が負であることが分かっている。
- (3.3)式から Ψ_α に対する運動方程式が得られる。

$$i\frac{\partial}{\partial t} \Psi_\alpha = -\frac{1}{2m} \nabla^2 \Psi_\alpha + i\varepsilon_{\alpha\beta\gamma} \omega_{L\beta} \Psi_\gamma + g_1 (\Psi_\beta^* \Psi_\beta) \Psi_\alpha + g_2 (\Psi_\beta \Psi_\beta) \Psi_\alpha^* \quad (3.5)$$

(3.5)式は凝縮体の運動を考えるときの基礎方程式になる。

既に述べたように $g_2 > 0$, $g_2 < 0$ いずれの基底状態も位相および零磁場ではスピン空間の回転に対してエネルギーが縮退している。したがって、Goldstoneモードとして、エネルギーギャップのない音波とスピン波が存在する。例えば $g_2 < 0$ では音速は

$$c_1 = \sqrt{(g_1 + g_2)n_0/m} \quad (3.6)$$

一方、零磁場なので二つの縮退したスピン波が存在し、その速度は

$$c_2 = \sqrt{|g_2|n_0/m} \quad (3.7)$$

である。音速(3.6)は磁気トラップしたときにも存在し、 $c_1 \sim 1\text{cm/sec}$ 程度と観測されている。

3.4 相図

最後に超流動 ^4He との違いを強調する意味でも、スピン自由度を持った BEC の特徴が現れる相図について考えることにする。相図を考えるにあたって、この系のもうひとつの特徴である、全スピン角運動量は保存しているということに注意する必要がある。この BEC 系は非常に希薄な系であり、相互作用も弱いということは既に述べた。さらに、全スピン角運動量を変化させる磁気双極子相互作用も非常に弱く、そのため原子がトラップされている寿命より全スピン角運動量の減衰時間の方が長いと考えられている。したがって、最初に用意した全磁化は外から磁化を変化させない限り変化しない。相図はスピンの偏極 m と温度 T による m - T 相図を考えることになる。

秩序相側から考えると、例えば低温では (3.6)、(3.7)式で与えられる励起が励起されて、凝縮を破壊する。相転移が起こるような高温になると、凝縮体を破壊する主な励起は転移温度のオーダーのエネルギーを持つため、相互作用が無視できるような励起である(2.5 式参照)。したがって、問題は非常に簡単になる。さらに簡単化したついでに、定性的にはあまり影響がないものと思われるトラップポテンシャルの影響も無視して、一様な系での3成分理想 Bose 気体の相図を考えることにする。このとき、スピン偏極の方向は与えられているので3成分の表示は偏極の方向に量子化軸を取って 1, 0, -1 とするのが便利である。得られた結果を図2に示す。図2において、縦軸に温度 T 、横軸には m/n をとった。ただし、

n_1, n_0, n_{-1} を3成分の密度として $n = n_1 + n_0 + n_{-1}$, $m = n_1 - n_{-1}$ である。また、N で表される領域は非凝縮相、C1 は $F_z = 1$ の1の成分のみ凝縮している相、C2 は3成分とも凝縮している相である。C1 と C2 の二つの超流動相が存在し、したがって、 $m/n = 0$ または1の場合を除いて、温度を下げると二段階の相転移が起こることになる。

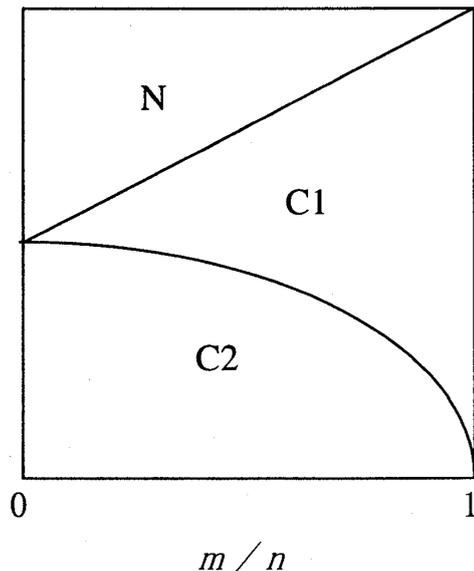


図2 スピン自由度を持った BEC の相図

4 フェルミ粒子対凝縮

4.1 1S 粒子対

BCS (J.Bardeen, L.N.Cooper, J.R.Schrieffer) によって最初に示されたように、通常の金属では電子はフォノンを媒介にした引力により、お互いに反対向きの運動量と反対向きのスピンを持った電子が対を形成し、さらにその電子対が凝縮して超伝導になる。液体 ^4He の超流動状態を表わす秩序変数は $\langle b_0 \rangle$ で与えられるが電子対凝縮状態では $\langle a_{p\uparrow} a_{-p\downarrow} \rangle$ が零でなくなり、これから秩序変数が定義される。液体 ^3He の超流動でも金属中の電子の超伝導状態と同じように ^3He 原子がフェルミ粒子対をつくり、凝縮する。ただし、BCS が取り扱った通常金属での電子対は軌道角運動量を持たない S 波の対であったが、 ^3He の粒子対は原子間の相互作用が、短距離で強い斥力、長距離では引力の van der Waals 力であるため、対を形成する原子どうしがあまり近づかない、有限の角運動量 (P 波) を持った状態になっている。また、最近話題になっている重い電子系の超伝導体のなかには P 波または D 波の超伝導状態であるものもあるし、高温超伝導体は D 波の超伝導である。これらの超伝導体は通常の金属の超伝導体と違って、引力を媒介するのが「スピンゆらぎ」であるところが特徴的であるが、この講義ではその辺の議論にはあまり立ち入らないことにする。

フェルミ粒子対の凝縮状態の取り扱いは系が次の BCS 有効ハミルトニアンでモデル化出来るとき、すなわち、弱結合近似が適用され場合は簡単である。特に S 波超伝導の場合のハミルトニアンは

$$H = \sum \left(\frac{p^2}{2m} - \mu \right) a_{p\alpha}^+ a_{p\alpha} - g \sum a_{-p\downarrow}^+ a_{p\uparrow}^+ a_{p\uparrow} a_{-p\downarrow} \quad (4.1)$$

で与えられる。このハミルトニアンで $(p\uparrow, -p\downarrow)$ 電子間の対相互作用は弱く、またフェルミ面近傍でしか働かないとして、それを $-g$ (一定) で近似し、また相互作用の項の和は

$$|p^2/2m - \mu| = |\xi_p| < \omega_c, \quad |p'^2/2m - \mu| = |\xi_{p'}| < \omega_c \quad (4.2)$$

とフェルミ面の上下、フェルミエネルギーより十分小さい ω_c の範囲でしかとらない。このとき秩序変数は超伝導状態でのエネルギーギャップで与えられ

$$\Delta = g \sum \langle a_{p\uparrow} a_{-p\downarrow} \rangle \quad (4.3)$$

である。

4.2 非 S 波粒子対

(4.1)の有効ハミルトニアンを P 波、D 波と任意の対称性を持ったフェルミ粒子対の場合も扱えるように拡張して

$$H = \sum \xi_p a_{p\alpha}^+ a_{p\alpha} + \frac{1}{2} \sum V_{\alpha,\beta,\gamma,\delta}(\hat{p}, \hat{p}') a_{-p\alpha}^+ a_{p\beta}^+ a_{p'\gamma} a_{-p'\delta} \quad (4.4)$$

のように書く。ここで、第一項の ξ_p はフェルミ面から測った粒子のエネルギー、第二項は弱結合近似した対相互作用で、 $V_{\alpha,\beta,\gamma,\delta}(\hat{p}, \hat{p}')$ は \mathbf{p} および \mathbf{p}' の方向のみの関数、 \mathbf{p} および \mathbf{p}' の大きさの和については(4.2)の制限がついている。 $V_{\alpha,\beta,\gamma,\delta}(\hat{p}, \hat{p}')$ がスピン空間での回転に対して不変であるとする

$$V_{\alpha,\beta,\gamma,\delta}(\hat{p}, \hat{p}') = V_1(\hat{p}, \hat{p}') \delta_{\alpha\delta} \delta_{\beta\gamma} + V_2(\hat{p}, \hat{p}') (\sigma_i)_{\alpha\delta} \cdot (\sigma_i)_{\beta\gamma} \quad (4.5)$$

と書ける。ただし、 σ_i は Pauli 行列である。また、系が実空間でも等方的な場合には $V_1(\hat{p}, \hat{p}')$ 、 $V_2(\hat{p}, \hat{p}')$ は \mathbf{p} と \mathbf{p}' のなす角 θ のみの関数と考えられ、Legendre 関数 $P_l(\cos \theta)$ を用いて

$$V_{1,2}(\hat{p}, \hat{p}') = \sum_l V_{1,2}^{(l)} P_l(\cos \theta) \quad (4.6)$$

と展開できる。

スピン空間の回転に対して不変な(4.5)の相互作用は粒子対の全スピン角運動量を保存する。したがって、対状態は全スピン角運動量 $S = 0$ の一重項状態

$$\frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle) \quad (4.7)$$

と $S = 1$ の三重項状態

$$\begin{aligned} |\uparrow\uparrow\rangle & : S_z = 1 \\ \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle) & : S_z = 0 \\ |\downarrow\downarrow\rangle & : S_z = -1 \end{aligned} \quad (4.8)$$

に分かれる。さらに、三重項状態の表示の基底を「アルカリ気体の BEC」のところで述べたように、(4.8)の1, 0, -1の基底から、対称性のよい x, y, z に変換する。二つの表示の間には (3.2) 式を参考にして

$$|x\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\uparrow\rangle + |\downarrow\downarrow\rangle), \quad |y\rangle = \frac{i}{\sqrt{2}}(|\uparrow\uparrow\rangle - |\downarrow\downarrow\rangle), \quad |z\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle) \quad (4.9)$$

の関係のあることが導ける。

秩序変数は一重項 S 波状態の(4.3)を拡張して、一般的に

$$\Delta_{\alpha\beta}(\hat{p}) = \sum_{p'} g(\hat{p}, \hat{p}') \langle a_{p'\alpha} a_{-p'\beta} \rangle \quad (4.10)$$

と与えられる。また、対相互作用は一重項状態で

$$g(\hat{p}, \hat{p}') = -(V_1(\hat{p}, \hat{p}') - 3V_2(\hat{p}, \hat{p}')) \quad (4.11)$$

三重項状態では

$$g(\hat{p}, \hat{p}') = -(V_1(\hat{p}, \hat{p}') + V_2(\hat{p}, \hat{p}')) \quad (4.12)$$

である。(4.11)、(4.12)は一重項状態で $\sigma \cdot \sigma = -3$ 、三重項状態で $\sigma \cdot \sigma = 1$ が成り立つことから導かれ、相互作用のスピンの部分が引力的な場合には三重項状態に有利に働くことが分かる。

上で仮定したような、対相互作用が弱い場合には分子場近似が良い近似で成立する。それ

は相互作用の演算子を

$$a_{-p\alpha}^+ a_{p\beta}^+ a_{p'\gamma} a_{-p'\delta} = \langle a_{-p\alpha}^+ a_{p\beta}^+ \rangle a_{p'\gamma} a_{-p'\delta} + a_{-p\alpha}^+ a_{p\beta}^+ \langle a_{p'\gamma} a_{-p'\delta} \rangle - \langle a_{-p\alpha}^+ a_{p\beta}^+ \rangle \langle a_{p'\gamma} a_{-p'\delta} \rangle \quad (4.13)$$

と近似することである。さらに、 $\langle a_{p\alpha} a_{-p\beta} \rangle$ すなわち秩序変数 $\Delta_{\alpha\beta}(\hat{p})$ をセルフ・コンシステントに決める式としてギャップ方程式が求められる。良く知られているように、一重項 S 波の場合のギャップ方程式は

$$\Delta = N(0)g \int_0^{\omega_c} d\xi_p \frac{\Delta}{E_p} \tanh \frac{E_p}{2k_B T} \quad (4.14)$$

$$E_p = \sqrt{\xi_p^2 + \Delta^2}$$

である。 E_p は超伝導状態での準粒子のエネルギーで S 波ではフェルミ面上あらゆる方向で等方的なエネルギー ギャップ Δ が存在するのが特徴である。

非 S 波の対称性を持つフェルミ粒子対の場合は取り扱いはかなり面倒である。その場合にも、転移温度 T_c を求めるのであれば、エネルギー ギャップを零とおくことができ、ギャップ方程式は簡単になる。ギャップ方程式で準粒子のエネルギーを $E_p = \xi_p$ とおくと

$$\Delta_{\alpha\beta}(\hat{p}) = \sum_{p'} g(\hat{p}, \hat{p}') \frac{\Delta_{\alpha\beta}(\hat{p}')}{\xi_{p'}} \tanh \frac{\xi_{p'}}{2k_B T_c} \quad (4.15)$$

となり、この式から T_c を決められる。対相互作用を

$$g(\hat{p}, \hat{p}') = \sum_l (2l+1) g_l P_l(\hat{p} \cdot \hat{p}') = \sum_l g_l \sum_m Y_{lm}(\hat{p}) Y_{lm}^*(\hat{p}') \quad (4.16)$$

と球面調和関数を用いて展開すると明らかなように

$$\Delta_{\alpha\beta}^{lm} Y_{lm}(\hat{p}) \quad (4.17)$$

がギャップ方程式の解になる。このとき、 $m = l, l-1, \dots, -l$ の $2l + 1$ 個の解は同じ転移温度を持ち、縮退している。また、(4.17)から秩序関数が $\mathbf{p} \rightarrow -\mathbf{p}$ の置き換えに対して l が偶数の場合は符号を変えず、奇数の時には符号を変えることも分かる。したがって、フェルミ統計に従い、対を形成する粒子の交換で符号が変わるためにはスピン三重項の軌道部分は l が偶数の S 波、D 波等であり、三重項状態では奇数の P 波、F 波等でなければならない。

4.3 超流動 ^3He

ここで代表的な例として、スピン三重項状態にある超流動 ^3He の秩序変数について見ておこう。超流動 ^3He の秩序変数の対称性は 3P 状態であり、スピン部分に(4.8)式のような三つの自由度を持ち、軌道部分も $l = 1$ であるので同じく三つの自由度を持つ。したがって、超流動 ^3He の状態は秩序変数 $A_{\alpha i}$ 、 3×3 合計 9 個の複素変数で記述される。スピン部分を表わす脚 α も、軌道部分を表わす脚 i の表示も回転系などのように系に特別の方向があるとき以外は(4.9)式で定義した $\alpha = x, y, z$ に、軌道部分も $l_z = 1, 0, -1$ でなく同様に定義される $i = x, y, z$ に取ると便利である。このように表示するとスピン空間および実空間の回転に対してそれぞれ成分は三次元空間のベクトルとして変換する。

この表示が便利であることを示す応用例として、転移点近くの秩序変数の様子を議論するとき用いられる Ginzburg-Landau の自由エネルギーを考えてみる。一般の温度では自由エネルギーは秩序変数の複雑な関数であるが、転移点付近に注目すれば秩序変数は小さく、適当な次数まで展開して議論できる。秩序変数の $A_{\alpha i}$ の 4 次の項まで展開した式は、自由エネルギーがゲージ変換、スピンと実空間の回転に対して不変という条件から

$$\begin{aligned}
 & -\alpha A_{\alpha i}^* A_{\alpha i} + \beta_1 A_{\beta j}^* A_{\beta j}^* A_{\alpha i} A_{\alpha i} + \beta_2 A_{\beta j}^* A_{\beta j} A_{\alpha i}^* A_{\alpha i} + \beta_3 A_{\beta j}^* A_{\beta i} A_{\alpha j}^* A_{\alpha i} \\
 & + \beta_4 A_{\beta j}^* A_{\beta i} A_{\alpha i}^* A_{\alpha j} + \beta_5 A_{\beta j}^* A_{\beta i}^* A_{\alpha j} A_{\alpha i}
 \end{aligned} \tag{4.18}$$

と決めることができる。このように、秩序変数の 2 次の項は一つしかないが 4 次項は五つの項存在することが一般論から導ける。

自由エネルギー (4.18) から、バルクで一様な状態がこのエネルギーを最低にする状態として求められる。それは五つの係数 β_i により決められる。任意の β_i を与えたとき、どの状態がエネルギー最低になるかの一般論はないが、超流動 ^3He の A 相と B 相が実現する条件はなにかについては詳しく議論されている。

5. 非 S 波超伝導体

前節での議論で、超流動 ^3He など実空間で等方的な系では軌道量子数 l の粒子対に $2l+1$ の縮退があった。現実の超伝導体では結晶場が存在し、縮退はその影響でいくつかの状態に分裂する。例えば、D 波の超伝導と考えられている高温超伝導体の場合には

$$Y_{2,\pm 2}(\hat{k}) = \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2 \theta e^{\pm 2i\varphi} = \sqrt{\frac{15}{32\pi}} (\hat{k}_x^2 - \hat{k}_y^2 \pm 2i\hat{k}_x \hat{k}_y) \quad (5.1)$$

$$\hat{k}_x = \sin \theta \cos \varphi, \quad \hat{k}_y = \sin \theta \sin \varphi.$$

と表される $Y_{2,\pm 2}$ が結晶場のなかで $\hat{k}_x^2 - \hat{k}_y^2$ という状態と $\hat{k}_x \hat{k}_y$ という状態が分裂する。この内、実現しているのは $\hat{k}_x^2 - \hat{k}_y^2$ の方の状態であることが角度分解光電子分光などの実験で確かめられている。

重い電子系での超伝導体には非 S 波のものが多く、例えばそれは低温で比熱が CeCu_2Si_2 と UPt_3 では T^2 に、 UBe_{13} では T^3 に比例して零になり、フェルミ面全面にエネルギーギャップが開いた S 波の超伝導体でないことは明らかである。 CeCu_2Si_2 と UPt_3 ではフェルミ面上でエネルギーギャップが線上で零になっており、 UBe_{13} では点上で零になっていると考えられるが、軌道状態がどのようなものであるかはまだよく分かっていない。

最近、NMR ナイトシフトの実験により UPt_3 のスピン状態が明らかになった。核スピンと電子スピンは超微細相互作用により結合しているので、磁場がかかり電子が分極するとその影響が核スピンの状態に及ぶ。そのため、ナイトシフトの実験により核スピンの共鳴周波数が観測されると電子の帯磁率が分かる。反磁場電流などの影響で直接帯磁率を測定するのが難しい超伝導体ではナイトシフトの実験はパウリ帯磁率もヴァンブレンク帯磁率も測定でき、電子対のスピン状態を観測するための強力な手段となる。

ナイトシフトの実験結果を示す前にスピン三重項状態で帯磁率がどうなるかという話から始めよう。 UPt_3 で、パウリ帯磁率はヴァンブレンク帯磁率の数%と非常に小さいが確かに存在する。超伝導になりフェルミ面にギャップが開くと、スピン一重項状態ではパウリ帯磁率は変化し、温度零度では零になる。一方、スピン三重項状態では磁場をかけた方向から見てどういう状態のスピン対にみえるかで、パウリ帯磁率は常伝導から超伝導になって変化したり、しなかったりする。スピンを表わす基底を(4.9)式のようにとり $x y z$ 表示すると、スピン状態は $(d_x, d_y, d_z) = \mathbf{d}$ (超流動 ^3He にならって \mathbf{d} ベクトルとよばれる) で表わされる。復習しておく \mathbf{d} が z 方向を向いているということは $S_z |z\rangle = 0$ という状態であり、したがって、 z 方向を量子化軸にした $\uparrow \downarrow$ の対

状態であることを意味している。このような状態に z 向きの磁場をかけると、一重項状態とおなじ $\uparrow\downarrow$ の対状態なのでパウリ帯磁率は超伝導になって変化する。一方、 d が磁場に垂直方向を向いていれば (x または y 方向を向いている) z 方向から見て $\uparrow\uparrow$ と $\downarrow\downarrow$ を重ね合せた状態であるため (4.9式から) パウリ帯磁率は超伝導になって変化しない。また付け加えると、ギャップが存在することで電子スピンの偏極するのを妨げられるとエネルギー的に損するので、 d ベクトルが自由に動けるとしたら d は磁場に垂直方向を向きたがる。

以上のことを考慮して、ナイトシフトの実験から推定された $U\text{Pt}_3$ のスピン状態は三重項状態で、その温度と磁場に対する相図を図3に示した。影をいれてあるのが常伝導状態と比較して、ナイトシフトに変化が見られる領域である。

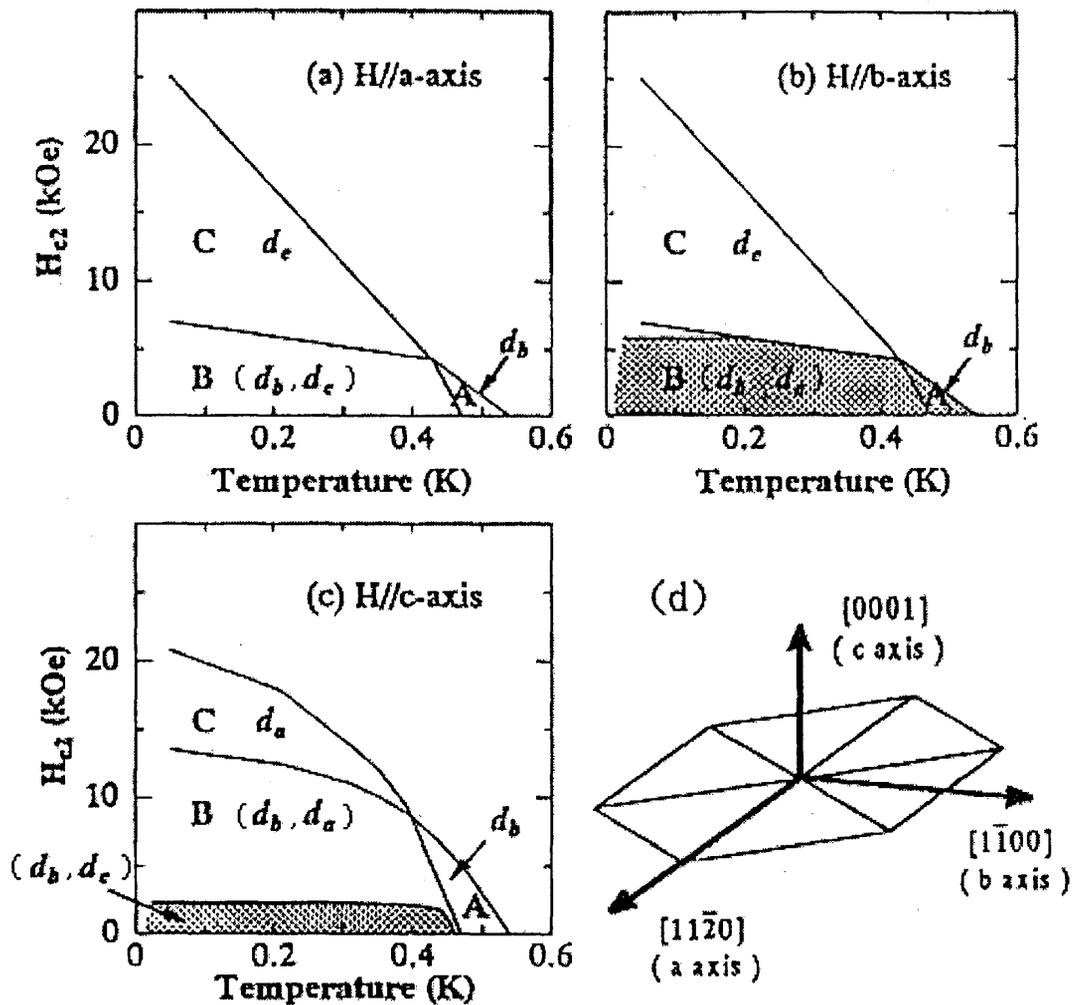


図3 $U\text{Pt}_3$ の超伝導相図と秩序変数

UPt₃の結晶は図 3d に示したように六方晶、図のように a、b、c 軸が定義されている。d ベクトルの振る舞いは磁場の方向により異なっているが、まとめると

1) 磁場の方向によらず A 相、B 相、C 相の三つの超伝導相がある。これは比熱、超音波減衰等の実験により観測され、UPt₃ が内部自由度を持つ超伝導体であることを示す有力な証拠になっていた。その相図を我々は A 相での d ベクトルは d_1 、C 相はそれに直交する d_2 、B 相では (d_1, d_2) の直交するふたつのベクトルがあるということで説明していた。

2) d ベクトルの状態は磁場が a 軸および b 軸方向にかかったときにはまったく同じで $d_1 = d_b$, $d_2 = d_c$ 、(d_b , d_c は d ベクトルが b 方向および c 方向を向いていることを示している) である。ただし、b 軸方向に磁場をかけたときは d_b が b 方向を向いて固くピンされている(その原因は反強磁性のゆらぎと考えられ、ゆらぎは中性子散乱などの実験で観測されている)ので、b 方向の磁場でパウリ帯磁率が変化している。一方 c 軸方向に磁場をかけたときは d ベクトルの振る舞いは違っている。磁場を強くすると d_1 は $d_1 = d_b$ のままだが、B 相において d_2 の方は c 方向から a 方向へ回転する。すなわち d_c から d_a へ変化する。これは弱く c 方向にピンされていた d が磁場が強くなるとエネルギー的に有利な磁場に垂直方向に回転したと解釈すればよい。

このように A、B、C の三つの超伝導相が存在する理由を縮退したスピンの自由度で説明した我々のモデルはナイト シフトの実験も見事に説明する。ただ、A 相、B 相、C 相が軌道状態まで含めてどのような状態になっているかについて、いくつかの提案はあるが、ただ一つに決めるまで実験が進んでいない。また、何故このような相図になるか、マイクロ理論による説明は難しく、今後の課題である。

最後に、三重項スピン状態での特異な状態、ノンユニタリ状態が実現されているかも知れないという大変興味深いニュースが伝わってきているので紹介しておく。それは重い電子系の一種である UGe₂ に圧力をかけるとある領域で超伝導を示すことが発見されたというものである。UGe₂ はもともと遍歴型の強磁性体として知られていた。強磁性体であるので、上向きスピンと下向きスピンの電子の数は違っているが、その電子が遍歴し金属であるので、上向きスピンと下向きスピンの電子のフェルミ面が異なっている。それは既にドウ ハース - ファン アルフェン効果などにより確かめられていた。このような金属での超伝導状態では上向きスピンと下向きスピンの電子が対を作るとは考えられず、スピン上向きどうしまたは下向きどうしが対を作っていると思われる。したがって、対の状態は三重項であり、また上向きスピンと下向きスピンのエネルギーギャップは異なっていると考えられる。そのような超伝導状態のことをノンユニタリ状態と呼ぶ。ノンユニタリ状態は超流動 ³He で磁場をかけたとき見られる A1 相がそれにあたるが、零磁場下でこの状態が実現しているとするとは非常に興味深いことになる。

参考文献

超流動 ^4He

I. M. Khalatnikov: Introduction to the Theory of Superfluidity (Benjamin, 1965)

山田一雄 大見哲巨: 超流動 (培風館 新物理学シリーズ 28, 1995)

アルカリ気体の B.E. 凝縮

日本語の解説では

上田正仁: レーザー冷却された中性原子気体のボーズ-アインシュタイン凝縮、

日本物理学会誌 53 (1998) 663 が参考になる。

また、最近のレビューは

Proceedings of International School of Physics Enrico Fermi, Course CXL (IOS Press, Amsterdam, 1999) にまとめて載っている。

超流動 ^3He

D. Vollhardt and P. Wolfe: The Superfluid Phase of Helium 3 (Taylor and Francis, 1990)

恒藤敏彦: 超伝導 超流動 (岩波講座 現代の物理学 17, 1997)

UPt_3

実験および理論のレビューは

J.A. Sauls: Adv. Phys. 43 (1994) 113 が参考になる。

ナイトシフトの実験の報告は

H. Tou, Y. Kitaoka, K. Ishida, K. Asayama, N. Kimura, Y. Onuki, E. Yamamoto, Y. Haga, and K. Maezawa: Phys. Rev. Lett. 80 (1998) 3129 に出ている。

UGe_2

UGe_2 の超伝導についての報告が

S. S. Saxena et al: Nature 406 (2000) 587 に掲載された。